# SYNTHETIC RESIN AQUEOUS DISPERSION AND ITS USE

Patent number: JP11021460

Publication date: 1999-01-26

Inventor: SEKI SHINJI; MATSUZAKI YORIAKI; OI TATSU;

KIYONO KAZUHIRO; KOUGO OSAMU; KIKUTA

Applicant: MITSUI CHEMICALS INC

Classification:

- international: C08L101/02; C08L75/04; C09D5/32; C09D175/04;

C09D201/02; C09K3/00; G02B5/22

- european:

Application number: JP19970178571 19970703 Priority number(s): JP19970178571 19970703

Report a data error here

#### Abstract of JP11021460

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject aqueous dispersion useful as heat-absorbing paints efficiently shutting out thermic rays, by including a resin chemically binding a compound absorbing rays in the near-infrared region to the skeleton of the resin. SOLUTION: This aqueous dispersion is obtained by including a resin, in its skeleton, which is produced by reacting (A) a multi-functional isocyanate compound (ethylene isocyanate, etc.), with (B) a compound having at least two functional groups, in each molecule of it, reactive with the isocyanate group of the compound A (ethylene glycol, etc.), and (C) a compound having at least one functional group, in each molecule of it, reactive with the isocyanate group of the compound A, also, absorbing rays in the infrared region (especially, phthalocyanine-based compounds, naphthelon cyanine-based compounds and antheraquinone-based compounds.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平11-21460

(43)公開日 平成11年(1999)1月26日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別配号	FΙ
C08L 101/02		C 0 8 L 101/02
75/04		75/04
C09D 5/32		C 0 9 D 5/32
175/04		175/04
201/02		201/02
		審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 15 頁) 最終頁に続く
(21)出願書号	特顧平9-178571	(71)出版人 000005887 三井化学株式会社
(22)出願日	平成9年(1997)7月3日	東京都千代田区農が関三丁目 2 番 5 号
(may) trease on	, , , , , , , , , , , , , , , ,	(72)発明者 関 真志 神奈川県横浜市菜区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者 松▲崎▼ ▲頼▼明 神奈川県横浜市染区笠間町1190番地 三手 東圧化学株式会社内
		(72)発明者 大井 龍 神奈川県横浜市梁区笠間町1190番地 三手 東圧化学株式会社内
		是共頁に統

# (54) 【発明の名称】 合成樹脂水分散体及びその用途

# (57)【要約】

[解決手段] 近赤外線領域の波長を吸収する化合物が 樹脂骨格中に化学的に結合された合成樹脂水分散体及び 該合成樹脂水分散体を用いる熱線吸収塗料、熟線吸収フィルター。

[効果] 得られた熱線吸収フィルターは、熱線遮断性、耐候性、耐薬品性に優れ長期にわたって安定した状態を保つ。

# 【特許請求の範囲】

【講求項1】 樹脂骨格中に、近赤外線領域の波長を吸収する化合物が化学的に結合された樹脂を含有する合成 樹脂水分散体。

【請求項2】 樹脂が、下記の(1)~(3)の化合物 (1)多官能イソシアネート化合物、(2)化合物

- (1) のイソシアネート基と反応し得る官能基を、1分
- 子中に少なくとも2個有する化合物、(3)化合物 (1)のイソシアネート基と反応し得る官能基を、1分 子中に少なくとも1個有し、かつ近赤外継領域の波長を
- 吸収する化合物、を反応させて得られる樹脂である講求 項 1 記載の合成樹脂水分散体。 【齲求項3】 近赤外線領域の波長を吸収する化合物
- (3) において、化合物 (1) のイソシアネート基と反 応し得る管監基が、水酸基・アミノ基、チオール基であ ることを特徴とする請求項2 記載の合成樹脂水分散体。 【請求項4】 近赤外線領域の波長を吸収する化合物
- (3) が、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン 系化合物、アントラキノン系化合物であることを特徴と する請求項 1~3のいずれかに記載の合成樹脂木分散 体。

[請求項5] 請求項1~4のいずれかに記載の合成樹脂水分散体を用いて得られる熱線吸収塗料。

【請求項6】 請求項5記載の熟線吸収塗料を用いて得られる熟線吸収フィルター。

【発明の詳細な説明】

[0001]

[発明の属する技術分野]本発明は、近赤外線領域の波 長を吸収する機能を有した合成樹脂水分散体、及び該合 成樹脂水分散体を用いた熟練吸収塗料、熱線吸収フィル ターに関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来より、熟線を遮断する材料として、 PETフィルムやガラス板上に酸化インジュウム、酸化 錫などの金属酸化物と金銀などの金属を交互に積層した 熟線反射フィルターが知られている。特開平8-165 444では、常温乾燥型水性有機樹脂溶液に、紫外線吸 収用金属酸化物、および、必要に応じて、赤外線吸収用 金属酸化物を配合してなることを特徴とする光線遮蔽剤 に関する記載がある。しかし、該遮蔽剤は紫外線を遮断 する性能には優れるものの、赤外線領域の波長を吸収す るには不十分であり、熱線を遮断する効果が低かった。 また、これらの溶液から得られた皮膜は、水で簡単に洗 い流せるという利点を有するものの、窓ガラスなどの屋 外用途等に用いた場合、降雨時に対する皮膜の耐久性に 難があり、さらに水に溶解して流れ出た樹脂、金属酸化 物の環境面に対する影響の面でも問題があった。これら のフィルターは、複雑な製造工程を要するため、製品コ ±± ● 無効除室の原用となりうる占におい

- 低いものが多く、ショーウインド―や、自動車のフロントウインド―等の高い光線透過率が要求される用途には 不適であった。
- [0003] 最近では、有機系、無機系問わず、赤外線 領域の激長を吸収する化合物を樹脂等と混合したコーテ ィング解を用いて、PETフィルム上に塗工した熱線吸 収フィルターも存在するが、
- 樹脂と近赤外線吸収化合物との相溶性が悪いため、 透明で均一なフィルターが得にくい、
- 2) 近赤外線吸収化合物の分散状態が悪いためフィルタ 一の吸収特性を悪化させてしまう、
- 3) 経時変化で該化合物が塗膜表面にブリードし、初期 の熱線吸収効果が低下するため、長期での使用が困難で ある。
- 4)有機溶剤あるいは多量の金属酸化物等を用いている ため、人体及び周辺の環境への負荷が大きい、等の問題 点が挙げられている。

# [0004]

【発明が解決しようとする問題】本発明の課題は、上記の問題を解決し、簡便に、かつ効率的に近赤外線を破りなることで熟線を遮断し、しかも、長期にわたって優れた耐快性を有する近赤外線吸収化合物を含まする合成樹脂水分散体、及び該合成樹脂水分散体化合物を用いた熱線吸収塗料、熱線吸収フィルターを提供することであ

# [0005]

体、

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題 を解決するために穀産検討した結果、水中に分散されて いる近赤外線吸収化合物を含有した合成樹脂が近赤外線 領域の波長を効率的に吸収し、熟線を返断する効果が高 く、また該樹脂を基材にコーティングして得られた塗膜 は、長期の屋外暴露にさらされても熟線遮断効果に優 れ、熟線を吸収する化合物が塗膜からブリード、溶出す ることが無いことを見い出し、本発明に到った。

【0006】 すなわち、本発明は、 ①樹脂骨格中に、近赤外線領域の波長を吸収する化合物 が化学的に結合された樹脂を含有する合成樹脂水分散

◎樹脂が下記の(1) ~ (3) の化合物を足応させて得られる樹脂である前配①の合成樹脂水分を体(1) 多官能イツシアネート化合物(2) 化合物(1) のイソシアネート基と反応し得る官能基を、1分子中に、少なくとも2幅有する化合物(3) 化合物(1) のイソシアネート基と反応し得る官能基を、1分子中に、少なくとも1個有し、かつ近赤外線領域の波長を吸収する化合

⑤近赤外線領域の波長を吸収する化合物(3)において、化合物(1)のイソシアネート基と反応し得る官能 基が水酸基。アミノ基、チオール基である前記②配載の ②近赤外線領域の波長を吸収する化合物(3)が、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、アントラキノン系化合物である前記①~②記載の合成樹脂水分散体、

⑤前記①~④記載の合成樹脂水分散体を用いて得られる 鉄線吸収塗料。

⑤前記⑤の熟線吸収塗料を用いて得られる熟線吸収フィルター、に関するものである。 【0007】

【発明の実施の形態】 本処明の合成樹脂水分散体は、近 赤外線機能の波長を吸収する機能を有した樹脂を含有す る合成樹脂水分散化である。本発明において、「水分散 体」とは、媒体が水単独の場合、および水と有機溶剤の 混合溶液の場合のいずれの状態をもさす、未免明の合成 般脂水分散体中の樹脂の形態としては、アクリル系、ウ レタン系、エポキシ系、ポリエステル系樹脂等、特に制 限されるものではない。中でもポリウレタン系器脂が、 樹脂製造物に近赤外線を吸収する化合物を他の単量体と 反応させ悪い塩で好ましい。

【0008】本発明で用いられるポリウレタン系樹脂は、下胚の(1)~(3)の化合物を反応させて得られる樹脂である。すなわち、(1)多官能インシアネート化合物。(2)化合物(1)のインシアネート基と反応し得る官能基を、1分子中に、少なくとも2個有する化合物、(3)化合物(1)分子ネート基と反応し得る官能基を、1分子中に、少なくとも1個有し、かつ近赤外線倒域の波長を吸収する化合物、を反応させて得いれる樹脂である。

【0009】多官能イソシアネート化合物(1)として は、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレン ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、 ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイ ソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2,2 ージメチルペンタンジイソシアネート、2、2、4ート リメテルヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレ ンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1、3 ーブタジエンー1、4ージイソシアネート、2、4、4 ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1、 6、11-ウンデカトリイソシアネート、1、3、6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1、8ージイソシ アナトー4ーイソシアナトメチルオクタン、2、5、7 ートリメチルー1、8ージイソシアナトー5ーイソシア ナトメチルオクタン、ビス(イソシアナトエチル)カー ボネート、ピス (イソシアナトエチル) エーテル、1, **4 – ブチレングリコールジブロビルエーテルーω、ω' ージイソシアネート、リジンジイソシアナトメチルエス** テル、リジントリイソシアネート、2ーイソシアナトエ チルー2、6-ジイソシアナトエチルー2、6-ジイソ ・・・・・・・ ・ ューインシマナトプロビルー

 $_{\alpha}$   $_{\gamma}$   $_{\gamma}$ 

【0010】イソホロンジイソシアネート、ビス(イソ シアナトメチル) シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメ タンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネー ト、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロ ヘキシルジメチルメタンジイソシアネート、2、2-ジ メチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ピス (4ーイソシアナトーnーブチリデン) ベンタエリスリ トール、ダイマ酸ジイソシアネート、2-イソシアナト メチルー3ー(3ーイソシアナトプロピル)-5ーイソ シアナトメチルービシクロ[2,2,1]ーヘプタン、 2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロ ピル) -6-イソシアナトメチルービシクロ[2, 2. 1] ーヘプタン、2ーイソシアナトメチルー2ー(3ー イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチルービ シクロ [2, 2, 1] ーヘプタン、2ーイソシアナトメ チルー2-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシ アナトメチルービシクロ[2,2,1]ーヘブタン、2 ーイソシアナトメチルー3ー(3ーイソシアナトプロピ ル) -6- (2-イソシアナトエチル) ービシクロ

【0011】 フェーレンジイソシアネート、トリレンジ イソジアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、 イソプロピレンフェニレンジイソシアネート、 フェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイ ソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、ドリメチルペンゼントリイソシアネート、オンゼ レトリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ドフシンブイソシアネート、オー・ジャル・シアオート、4、4・ジフェニルメタンジイソシアネート、3、3・ジメチル・ファニルメタンジイソシアネート、3、3・ジメチル・ジフェニルメタンジイソシアネート、3、3・ジメチル・ジフェニルメタンジイソシアネート、5・ビベ ナトフェニル) エチレン、3、3' ージメトキシピフェ ニルー4ー4'ージイソシアネート、トリフェニルメタ ントリイソシアネート、ポリメリックMDI、ナフタレ ントリイソシアネート、ジフェニルメタンー2、4. 4'ートリイソシアネート、3ーメチルジフェニルメタ ンー4、6、4'ートリイソシアネート、4ーメチルー ジフェニルメタンー3、5、2'、4'、6'ーペンタ イソシアネート、フェニルイソシアナトメチルイソシア ネート、フェニルイソシアナトエチルエチルイソシアネ ート、テトラヒドロナフチレンジイソシアネート、ヘキ サヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフ ェニルメタンー4、4'ージイソシアネート、ジフェニ ルエーテルジイソシアネート、エチレングリコールジフ ェニルエーテルジイソシアネート、1、3ープロピレン グリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ペン ゾフェノンジイソシアネート、ジエチレングリコールジ フェニルエーテルジイソシアネート、ジベンゾフランジ イソシアネート、カルパゾールジイソシアネート、エチ ルカルパゾールジイソシアネート、ジクロロカルパゾー ルジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、 【0012】チオジエチルジイソシアネート、チオプロ ピルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネー ト、ジメチルスルフォンジイソシアネート、ジチオジメ チルジイソシアネート、ジチオジエチルジイソシアネー ト、ジチオプロビルジイソシアネート、ジシクロヘキシ ルスルフィドー4、4'ージイソシアネート等の含硫脂 肪族イソシアネート、ジフェニルスルフィドー2. 4' ージイソシアネート、ジフェニルスルフィドー4. 4' ージイソシアネート、3,3'4,4'ージイソシアナ トジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアナトメ チルベンゼン)スルフィド、4、4'ーメトキシベンゼ ンチオエチレングリコールー3、3' ージイソシアネー ト等の芳香族スルフィド系イソシアネート、ジフェニル ジスルフィドー4、4'ージイソシアネート、2、2' ージメチルジフェニルジスルフィドー5、5' ージイソ シアネート、3、3' ージメチルジフェニルジスルフィ ドー5、5' ージイソシアネート、3、3' ージメチル ジフェニルジスルフィドー6、6'ージイソシアネー ト、4、4' ージメチルジフェニルジスルフィドー5、 5' -ジイソシアネート、3, 3' -ジメトキシジフェ ニルジスルフィドー4, 4' ージイソシアネート、4. 4' ージメトキシジフェニルジスルフィドー3.3' -ジイソシアネート等の脂肪族ジスルフィド系イソシアネ

- 1.

フェニルスルホンー3、3'ージイソシアネート、3、 3' ージメトキシー 4、4' ージイソシアネートジベン ジルスルホン、4、4'ージメチルジフェニルスルホン -3、3'-ジイソシアネート、4、4'-ジーter t-プチルジフェニルスルホン-3, 3' -ジイソシア ネート、4,4′ーメトキシベンゼンエチレンジスルホ ンー3、3' ージイソシアネート、4、4' ージクロロ ジフェニルスルホン-3、3'-ジイソシアネート等の 芳香族スルホン系イソシアネート、4-メチル-3-イ ソシアナトベンゼンスルホニルー4' ーイソシアナトフ ェノールエステル、4ーメトキシー3ーイソシアナトベ ンゼンスルホニルー4'ーイソシアナトフェノールエス テル等のスルホン酸エステル系イソシアネート、4. 4'ージメチルベンゼンスルホニルーエチレンジアミン -4, 4' ージイソシアネート、4, 4' ージメトキシ ベンゼンスルホニルーエチレンジアミンー3、3'ージ イソシアネート、4ーメチルー3ーイソシアナトペンゼ ンスルホニルアニリドー4ーメチルー3' ーイソシアネ 一ト等の芳香族スルホン酸アミド系イソシアネート、チ オフェンー2、5ージイソシアネート、チオフェンー 2. 5ージイソシアナトメチル、1. 4ージチアンー 2、5-ジイソシアネート、1、4-ジチアン-2、5 ジイソシアナトメチル等の含硫複素環化合物等が挙げ られる。

[0014]またこれらの塩素重換体、果素置換体、フ ッ素電換体などのハロゲン置換体、アルキル置換体、ア ルコキン置換体、上り口置触体や、多価アルコールとの ブレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア 変性体、ピュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマ 一化反応生影等も使用できるが、上配化も物以外の多 価イソシアネート化合物を使用しても物は、1種または た、これらの多価イソシアネート化合物は、1種または 2種以上の選合物で使用することもできる。

【0015】上記化合物のうち、合成樹脂水分散体、及 びそれを用いて得られた熱線吸収塗料、熱線吸収フィル ターの熱安定性、光安定性の点、又は入手のし易さの面 から、脂肪族イソシアネート及び脂環族イソシアネート 化合物が好ましく、それらの中でもヘキサメチレンジイ ソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルポル ナンピス(イソシアナトメチル)、ジシクロヘキシルメ タンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイ ソシアネート、及びこれらの誘導体が特に好ましい。 【0016】多官能イソシアネート化合物(1)と反応 し得る官能基を、1分子中に、少なくとも2個有する化 合物(2)としては、例えば、以下のものが挙げられ る。ボリオール化合物:エチレングリコール、ジェチレ ングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレ ングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレング リコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコー

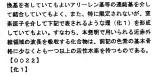
ルプロパン、ブタントリオール、1、2ーメチルグリコ サイド、ペンタエリスリトール、ジベンタエリスリトー ル、トリペンタエリスリトール、ソルピトール、エリス リトール、スレイトール、リビトール、アラビニトー ル、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシト ール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキ サントリオール、トリグリセロース、ジグリベロール、 ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、 ポリテトラエチレンエーテルグリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジ オール、シクロベンタンジオール、シクロヘキサンジオ ール、シクロヘブタンジオール、シクロオクタンジオー ル、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロビル シクロヘキサノール、トリシクロ [5, 2, 1, 0, 2、6] デカンージメタノール、ビシクロ [4、3、 0] -ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、ト リシクロ [5, 3, 1, 1] ドデカンジオール、ビシク ロ[4,3,0] ノナンジメタノール、トリシクロ [5, 3, 1, 1] ドデカンーエタノール、ヒドロキシ プロビルトリシクロ [5, 3, 1, 1] ドデカノール、 スピロ [3, 4] オクタンジオール、1, 1' ーピシク ロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、 マルチトール、ラクチトール等の脂肪族ポリオール、 【0017】ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシ ナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキ シベンゼン、ベンゼントリオール、ピフェニルテトラオ ール、ピロガロール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロ ール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノール A、ピスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2 ~ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、ビスフェノールA-ピスー(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロ ムピスフェノールA、テトラブロムピスフェノールAー ピスー(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ピスフェノ ールS等の芳香族ポリオール、ジブロモネオペンチルグ リコール等のハロゲン化ポリオール、ポリエステルポリ オール、ポリカプロラクトン、ポリチオエーテルポリオ ール、ボリアセタールボリオール、ポリカーボネートボ リオール、ポリカブロラクトンポリオール、ポリチオエ **一テルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フラン** ジメタノール、更に、シュウ酸、グルタミン酸、アジビ ン酸、酢酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、ビ ロメリット酸等の有機酸と前記ポリオールとの縮合反応 生成物、前記ポリオールとエチレンオキシドや、プロビ レンオキシド等アルキレンオキシドとの付加反応生成 物、アルキレンポリアミンとアルキレンオキシドとの付 加反応生成物、

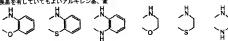
[0018] 2, 2ージメチロール乳酸、2, 2ージメ チロールプロピオン酸、2, 2ージメチロールブタン ➡ 0, 0 = ジッチロール 吉首称 3, 4 ージアミノブ ホン酸、及びこれらのカプロラクトン変性品、2-メル カプトエタノール、3ーメルカプトー1、2ープロパン ジオール、グリセリンジ (メルカプトアセテート)、1 ーヒドロキシー4ーメルカプトシクロヘキサン、2.4 ージメルカプトフェノール、2-メルカプトハイドロキ ノン、4ーメルカプトフェノール、1、3ージメルカブ トー2ープロパノール、2、3ージメルカプトー1、3 ーブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3ー メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモ ノ (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリ トールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリト ールペンタキス (3-メルカプトプロピオネート)、ヒ ドロキシメチルートリス (メルカプトエチルチオメチ ル) メタン、1ーヒドロキシエチルチオー3ーメルカブ トエチルチオベンゼン、4ーヒドロキシー4'ーメルカ プトジフェニルスルフォン、2-(2-メルカプトエチ ルチオ) エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモ ノ (3ーメルカプトプロピオネート) 、ジメルカプトエ タンモノ (サルチレート) 、ヒドロキシエチルチオメチ ルートリス(メルカプトエチルチオ)メタン等が挙げら れる。

[0020] 多官能イソシアネート化合物と反応し続近 官能基を、1分子中に、少なくとも1個有し、かつ、近 赤外線領域の波長を吸収する化合物(3)は、7000m m以上の近素外線領域に吸収を示し、樹脂および溶剤へ の相溶性の高い化合物であり、影線吸収塗料、影線吸収 103元素外線領域の波長を吸収する化合物の表。本発電が 領域の波長を吸収する化合物はどのようた色素 72 回りアニン系化合物、特に限定されない、例えば、アントラネン系化合物、である。 サンス系化合物、では、アントラネン系化合物、アントラネンス系化合物の他に、シアニン系化合物、ピリウム系化合物、ピリウム系化合物、ピリウム系化合物、ピスクワリウム系化合物、ピッカル語体系化合物、デスクリリウム系化合物、ピッカル語体系化合物、ディンの場合体系といば混合物として用いることがでる。特に フタロシアニン系化合物、アントラキノン系化合物が挙 げられる。

[0021] 多官能イソシアネート化合物と反応しうる 官能基としては、特に限定されないが、実用的には、末 酸基、チオール基、アミノ基等が挙げられ、それらがಪ 在していてもよい。これらの官能基は、前記フタロシア ニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、アントラキ ノン系化合物などの基本常様に直接結合していてもよ

く、また、置換基を有していてもよいアルキレン基、置





[0023] 本発明で用いる近赤外線領域の波長を吸収 する化合物として、フタロシアニン系化合物は、例え ば、特開平3-62878号、特開平4-320466 号、特開平8-60008号等に記載の化合物であり、 フタロシアニン化合物に対応した置換基を有するフタロ ニトリル誘導体あるいはフタル酸誘導体を触媒存在下、 フタロシアニン化合物の中心金属に対応した金属化合物 と反応させることで製造できる。ナフタロシアニン系化 合物は、例えば、特開昭63-270765号、特開平 2-296885号に記載の化合物であり、ナフタロシ アニン化合物に対応した置換基を有するジシアノナフタ レン誘導体あるいはナフタレンジカルボン酸誘導体を触 媒存在下、ナフタロシアニン化合物の中心金属に対応し た金属化合物と反応させることで製造できる。アントラ キノン系化合物は、例えば、特開昭48-624号、特 開昭61-291651号、特開平1-172458号 等に記載の化合物であり、1、4ージアミノー2ーアミ ノカルボニルアントラキノン誘導体とシアノ化合物とを 反応させ、閉環させた化合物を、さらに硫化水素と反応 させる製造方法、1, 4, 5, 8ーテトラクロルアント ラキノンと対応するアニリン誘導体とを触媒存在下、反 応させる製造方法、1、4ージ置換アミノー5、8ージ ヒドロキシアントラキノン誘導体と青酸化合物とを反応 させる製造方法等で製造される。これら化合物は例示に すぎず、これらに限定されるものではない。

[0024] 本発明の近条料橋領域の変長を吸収する機能を有した合成樹脂水分散体の製造方法は、いずれの樹脂系においても公知の製造法を用いることができ、特に限定されるものではない。例えば、ポリウレタン系樹脂水分散体の場合、以下のような方法が例として挙げられる。

①多官能イソシアネート化合物(1)、化合物(1)の イソシアネート基と反応し得る官能基を1分子中に少な くとも2個有する化合物(2)、化合物(1)のイソシ マナートはトロボータンではまた1分子中に少なくとも、 (3)、および、化合物(1)のイソシアネート基と反 応し、かつ観水性管能基または中和により観水性となり 得る原子限を有する化合物(4)を、イソシアネート基 が過剰になるような当量比で、適当な有機溶剤の存在下 または非存在下に反応させ、分子末端にイソシアネート 基を有するウレタンブレポリマーを観定する。その後 三載アミン等の中和剤により、上記ブレポリマー中の観 水性となり得る原子団を中和する。ついで、この中和ブ レポリマーを、鏡伸長剤含有または非合有の水溶液中に 投入して、反応させた後、必要に応じ、系内の有機溶剤 を除去して水分散液を得る方法。

[0025] ②上記の方法で得た未中和のウレタンプレ ポリマーを、中和頼を含有し、かつ鎮神長頼を有し、ま たは有しない水溶液中に投入して反応させて水分散液を 得る方法。

③前記①の方法で得た中和済みのウレタンプレポリマー中に、鎖伸長剤を有し、または有さない水溶液を加え、反応させて水分散液を得る方法。

④前記①の方法で得た未中和のウレタンブレポリマー中に、中和剤を含有し、かつ鏡伸長剤を有し、または有さない水溶液を加え、反応させて水分散液を得る方法。

係の外部を選加人、独化されていた。 「多言能インシアネート化合物(1)、化合物(1)と 反応し得る官能基を1分子中に少なくとも2個有する化 合物(2)、化合物(1)と反応し得る官能基を1分子 中に少なくとも1個有し、かつ近赤外線機域の波長を吸 収する化合物(3)を、イソシアネート基が当量以上に なるような当量比で、適当な有機溶剤の存在下または非 存在下に反応させ、分子末端にイソシアネート基を カウレタンプレポリマーを製造する。その後、該プレポ リマーを、乳化剤を含有し、かつ競神長預含有または非 含有の水溶液中に投入して反応させた後、必要に応じ、

系内の有機溶剤を除去し水分散液を得る方法。 ⑥前配の方法で得たウレタンプレポリマーに、乳化剤 を添加し、鎖伸長剤含有または非含有水溶液を投入して 反応させて水分散液を得る方法。 (4) としては、好ましくは、2.2 ージメチロール月 酸、2.2 ージメチロールプロピオン酸。2.2 ージメ テロールブタン酸、2.2 ージメチロール吉菩酸、3. 4 ージアミノブタンスルホン酸、3.6 ージアミノー2 ートルエンスルホン酸等が挙げられる。また、嬰木性基 の量(酸価)は、好ましくは、固型分換算で5~60K OHmg/cである。

[0028] 本発明の水分散液を得る際に使用する溶剤 としては、メチルエチルケトン、メチルインプテルケト ン、アセトン等のケトン環、酢酸メチル、酢酸エチル、 酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル環、ジメチル ホルムアミド、N-メチルー2-ピロリドン、ジエチレ ングリコールジメチルエーテル等が挙げられるが、特に 限定されるものではなく、これらの溶剤は単粒で、また は2種類以上の混合状態で用いることが出来る。

【0029】本発明の合成樹脂水分散体において、近条 外線吸収度を有する化合物の添加量は、目的の近赤外線 吸収度、合成態態吸収率等を流のには飲水分散体を用いて 得られる影線吸収率料を塗布したときの腹厚等によって 異なるが、通常塗料の不模券分に対して、0.001~ 30%である。本発明に用いられる合成樹脂水分散体 は、必要に応じ、有機溶制、頗料、染料、乳化剤、尿面 清性剤、堆粒制、レベリング剤、テクソトロピー付与 別、消池剤、充填剤、沈降防止剤、紫外線吸収剤、酸化 防止剤、減粒剤、免池剤、その他の慣用成分准長を 断するために、無機系化合物を加えることもできる。 町するために、無機系化合物を加えることもできる。 「0030]また、未発明で得られた合成樹脂水分散体

は、他の水溶性樹脂、水分散体とブレンドして用いたり、他の成分と反応させることによって変性体としても使用できる。さらに、本条明で得られた樹脂中において、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ピニル等の少

なくとも1種以上のモノマーを重合させたハイブリッド 体としても使用できる。

【0031】 本発明の熟練吸収差料は、近非外線吸収能を有する合成樹脂水分散体単独で用いることもできる。 が、さらに水性差料等に加えることで簡単に作動され、 用いることができる。その際、上配合成樹脂水分散体の 差加量は、目的とする近赤外線吸収能や、差料を塗布し たときの腹厚等によって異なるが、通常、基材にコイングしたときの腹の吸収変表において、その吸収極大 変長での透過率が0~8 0%に立るように調整する。未 発明で用いられる水性塗料としては、「水性コーティン グの最新技術」、51~106頁(シーエムシー、1990 年)等に記載の水性アクリル岩脂塗料・水性ウレタン岩 脂塗料・水性ポリエステル樹脂塗料等が挙げられるが、 これらに制度を含むるもではない。

[0032] 本発明の熱糖量収フィルターは、上記で得られた近条片線吸収能を有する合成樹脂水分散体、あるいは、熱糖を収定料を、樹脂板、フィルムあるいはガラス等の透明と基材上に、パーコーター、ブレードコーター、スピンコーター、リバースコーター、ダイコーター、あるいはスプレー等でコーティングする方法や、フローコート等によるコーティング方法によって製造される。

# [0033]

[実施例] 以下本発明を更に具体的に説明するため、実施例、比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

# 実施例1 水性ウレタン樹脂-1の合成

温度計、撹拌機、窒素導入管、冷却管を備えた2000 m I の4つロフラスコに、オレスターQ4646B(三 井東圧化学社製、ポリエステルポリオール、分子量 5 2 を140.8g、トリメチロールプロパン1.4 g、2、2-ジメチロールプロピオン酸16.1g、イ ソホロンジイソシアネート111.6g、下記に示す化 合物(A)(化2)を1.3g、Nーメチルー2ーピロ リドン35.9g、及び酢酸エチルを179.5gを仕 込み、90℃で6時間反応させた。その後、60℃迄冷 却し、トリエチルアミン11.9gを添加し、この温度 下で30分混合させた。得られたブレポリマーを、70 **℃の脱イオン水392.6g中に1時間かけて徐々に滴** 下した。得られた水性ワニスを40℃で減圧脱溶剤し、 酢酸エチルを除去することにより、固形分38.1%、 固形分酸価24.9KOHmg/gの水性ウレタン樹脂 1を得た。

[0034]

【化2】

$$H_2N$$
 $H_2$ 
 $H_3C_4O$ 
 $OC_4H_9$ 
 $H_2N$ 
 $OC_4H_9$ 
 $OC_4$ 

[0035] 実施例2 水性ウレタン樹脂-2の合成 実施例1の樹脂製造において、化合物(A)を下配化合 物(B)(化3)2gに代えた以外は、同様な方法で、 固形分39.3%、固形分酸価24.99KOHmg✓ gの水性ウレタン樹脂-2を得た。 【0036】 【化3】

比較例1 水性ウレタン樹脂-3の合成 実施例1において化合物(A)を使用しなかったこと以 外は、実施例1と同様にして、固形分38%、固形分酸 価24.9KOHmg/gの水性ウレタン樹脂-3を得 た。

[0037]上記の実施例、比較例で得られた水性ウレ タン樹脂-1~3を、ガラス板上に乾燥後のフィルム膜 厚が10µになるように全工し、25でで乾燥後、サン シャインウェザメーターで300時間照射した。下記の 方法で、耐溶解性の塗腹及び耐光性試験前、試験後の勢 線透過率を測定し、その結果を第1表(表1)に示し 。なお、水性ウレタン樹脂-3については、水性ウレ タン樹脂に、色素として化合物(A)を添加して評価し た。

・光学特性評価: JIS R3106 に準じ、島津製作所製UV31 00型分光光度計で、熱線透過率(Te)を選定した。こ こでTeの量が小さいほど製造断能が高いことを示す。 ・耐溶剤性: キシレンを含浸させたガーゼで塗膜表面を 5 0柱復ラビングした。試験後の塗膜の状態を目視観察 に打弾値した。

・外観: 塗膜の外観を目視観察にて評価した。 【0038】 【表1】

第1表

配合量		耐溶剂性		<b>生評価</b>	耐光性	
水性ウレタ 種類	ン検脂	化合物 (A)	Te (%)	試験後の Te(%)	外観	
樹脂-1	100 g	0 g	33. 5	33.8	異常なし	良好
<b>樹脂-2</b>	100 g	0 g	36.9	37.1	異常なし	良好
<b>樹脂-3</b>	100 g	0.9g	35.1	65. 9	色素溶出	色素プリード

化合物(A):20%アセトン溶液 比較例 1で得られた水性ウレタン樹脂 - 3を用いて得ら れたフィルムでは、耐溶剤性試験において、色素の溶出 が見られた。また、耐溶剤性試験後のT e 値が大きくな ったことからも色素の溶出が確認され、耐溶剤性が不良 であった。さらに耐光性も不良であった。

【0039】実施例3~12

実施例1において、化合物(A)を第2表(表2~6)

に示す化合物に代えた以外は、同様にして水性ウレタン 樹脂を得、この樹脂を用いて、フィルム(祭穂盗斯村) を作製し、同様に評価した。その結果を第2表に示し た。いずれからい1ヶ値を示し、祭練盗師効果があっ た。さらに、基村からの色素の溶出がなく、耐溶剤性に 優れ、また、耐光性も良好であった。 [0040]

[表2]

	耐光性	度好	類	及
主評価	外觀	東海なし	素が	難等なし
耐溶利性評価	試験後のTe (%)	35.3	40.6	38,9
	Те (%)	35.1	40.5	38.8
	化合物	H874-200 - HN 0 HN O74-284	NH2 O	10°H2°O°H2°O°H3°O°H1N°O°H1N°O°H3°O°H3°O°H3°O°H3°O°H3°O°H3°O°H3°O°H
TATE I	灾施例	w	4	vo

[0041]

【表3】

_
他
₩
#2

			<b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b>	耐溶剂性醉価	
実施例	化合物	Te (%)	試験後のTe (%)	外額	耐光性
vo		38.6	38.9	現業なし	與
7	HOC5-14-8 SC5-4-OH C, 14-0 N N 10-14-0 HOC5-14-0 N 10-14-0 HOC5-	35.5	35.7	はない。	現

第2表(続き)

-			<b>采染</b> 藿	耐溶剂性醉価	
実施例	化合物	Te (%)	試験後のTe (%)	外觀	耐光性
∞		32.5	32.8	異常なし	良好
0		36.9	37.0	雑ない	<b>唐</b>

[0043] [表5]

第2表 (続き)

-			耐熔剂	耐溶剂性醉価	
実施例	化合物	Te(%)	試験後のTe (%)	外觀	耐光性
10		38.1	38.4	異常なし	氧
=	THEORY OF THE CHAIR FAIR FAIR FAIR FAIR FAIR FAIR FAIR F	39.5	3.96.8	海帯なし	<b>海</b>

[0044] [表6]

	耐光性	放
生醉価	外觀	事を
耐溶剂性溶価	試験後ので(%)	. 574
	Te (%)	42.3
	化合物	
	実施例	ä

[0045]

【発明の効果】本発明の合成樹脂水分散体は、その樹脂 骨格中に近赤外線領域の液長を吸収する化合物が化学的 に結合されているので、該合成樹脂水分散体から形成さ れた熟線吸収フィルターは、

- 1. 黙線遮断性に優れる、
- 2. 耐候性、耐薬品性に優れる、

3. 色素の溶出、ブリードがなく、長期にわたって安定である。

等の特徴を有する。また、塗布系が木系であり、揮発成 分がもたらず環境への負荷が延減され、さらに該水分散 体、熱線吸収産料を使用する際には従来の溶剤型樹脂、 あるいは溶剤型塗料と比較して、火災、溶剤臭等による 環境及び人体への危険性が帯しく低い。

# フロントページの続き

(72) 発明者 清野 和浩

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 (72) 発明者 高後 修

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内

(72) 発明者 菊田 佳男 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内